

Toshiyuki Baba
42479-8100
JWP/949.253.4750

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2002年10月30日

出 願 番 号
Application Number:

特願2002-316611

[ST.10/C]:

[JP 2002-316611]

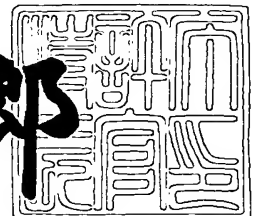
出 願 人
Applicant(s):

株式会社堀場製作所

2003年 5月16日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3036506

【書類名】 特許願

【整理番号】 165X084

【あて先】 特許庁長官殿

【発明者】

 【住所又は居所】 京都府京都市南区吉祥院宮の東町2番地 株式会社堀場
製作所内

 【氏名】 馬場 利行

【特許出願人】

 【識別番号】 000155023

 【氏名又は名称】 株式会社堀場製作所

【代理人】

 【識別番号】 100074273

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 藤本 英夫

 【電話番号】 06-6352-5169

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 017798

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

 【物件名】 要約書 1

 【包括委任状番号】 9706521

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 二重ガラス管の製造方法およびイオン測定用複合電極

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 内管と下部の径を基端部の径よりも細く成形してある外管とからなる二重ガラス管の製造時に、
内管の先端部の外径を外管の内周面に近接する程度に広げ、内管の周囲に糸状体を螺旋状に巻き付けて内管と外管との間の間隔を一定に保った状態で内管を外管内に挿入して、
前記内管の先端部を外管の内周面に溶着することを特徴とする二重ガラス管の製造方法。

【請求項 2】 先端部が閉じられイオン応答部および液絡部を形成すると共に下部の径を基端部の径よりも細く成形してある外管と、
この外管内に挿入された状態で先端部が外管の内周面に溶着されることで外管との間に環状の空間を形成する内管と、
この内管に螺旋状に巻き付けられた状態で環状の空間内に介在する吸水性の糸状体とからなることを特徴とするイオン測定用複合電極。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、二重ガラス管の製造方法およびイオン測定用複合電極に関する。

【0002】

【従来の技術】

溶液などの液体における pH などのイオン濃度を測定する場合には、測定電極を構成するガラス管と比較電極を設けたガラス管とを一体的に設けたいわゆるイオン測定用複合電極が用いられている。そして、一般的にイオン測定用複合電極はその構造が複雑にならざるを得ないため、電極全体が大きくなり、小型化を達成しようとする、その製造が極めて困難になることは避けられなかった。

【0003】

図 4 は、本発明者らが、極少量の測定対象溶液のイオン濃度を測定可能とする

ために開発した、pHなどのイオン濃度の感応部を細長く形成した二重管構造のpH複合電極20の構成を示す図である。また、図5はこの二重管構造の製造方法を説明する図である。

【0004】

図4、5において、2は二重管構造の外管、3は内管である。外管2は、その先端部2aが封止された直径数mm程度の極細になるように構成された管体であり、その基端部2bの径はpH複合電極20の本体20a側に接続可能であるように大径に構成されている。また、外管2の先端部2aにはpHなどのイオン応答ガラスからなる例えばpH応答部4を設けている。

【0005】

一方、内管3の先端部3aはその外径が広げられて外管の内周面にガラス溶接されることで、内管3によってpH応答部4に連通する内部の空間5と、外管2との間に形成された環状の空間6とを分離するように構成し、空間5内に測定電極内部液7、空間6内に比較電極内部液8を充填可能としている。

【0006】

9は前記環状の空間6の下端部分の外管2に形成されて外部に連通する小穴に埋設させたセラミックからなる液絡部、10は空間5内において測定電極内部液7に浸漬させた内部電極、11は空間6内において比較電極内部液8に浸漬させた比較電極である。従って、このpH複合電極20を用いることで、液絡部9およびpH応答部4を測定対象溶液に浸漬することさえできれば、極く微量の測定対象溶液であっても、そのpHを測定することができる。

【0007】

前記外管2と内管3を用いて二重管構造を形成するときは、図5(A)に示すように、まず、内管3の先端部3aにおける開放端の外径を外管2の内周面に近接する程度に広げてフランジ部12を形成し、内管3を、その先端部3aから外管2内に挿入する。このとき、先端部3aの中心を外管2aの中心に合わせるように、注意深く内管3の基端部3bを図外のブッシュなどによって固定する。次いで、ガスバーナー17などを用いて外管2の外周から熱を加えながら旋盤などによって外管2と内管3を回転させることにより、前記フランジ部12を外管2

の内周面に溶接していた。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、前記溶接の際に、外管2と内管3との中心がその先端部2a, 3aにおいて十分に一致していないと、内管3が外管2の内部でがたつくために、図5(B)に示すように、溶接不良が生じるという問題があった。

【0009】

つまり、内管3と外管2が近い部分においては、ガスバーナー17からの必要以上の熱がフランジ部12に伝わって、広範囲にわたってこれを溶解させて溶接目的以外の場所12aなどで内管3と外管2がへばりついてしまうという問題が生じていた。逆に、内管3と外管2が近い部分においては、ガスバーナー17からの熱がフランジ部12まで伝わりにくいために、溶接が不十分であって空間5, 6を連通させてしまう隙間12bが生じることもあった。

【0010】

そして、前記外管2と内管3は極細に形成されているので、その中心位置を正確に合わせることが困難であった。つまり、先端部2a, 3aにおける中心位置のずれは外部から確認しにくいだけでなく、フランジ部12が外管2の内周面に当接している場合には、ここにかかっている力の大きさを目視で判断することは難しい。このため、細心の注意と時間をかけて作業を行ってもフランジ部12の溶接時に溶接不良が生じてはじめて中心位置のずれに気づくこともあり、これが歩留りを悪くしていた。

【0011】

さらに、形成された二重管構造の内管および外管の内部に内部液を充填する必要があるが、外管2および内管3の径が細くなればなるほど、外管2と内管3の隙間の空間6が非常に狭くなり、比較電極内部液8が空間6に行き渡りにくく、比較電極11と液絡部9との間に気泡が発生して、電氣的にオープン状態となり、測定ができなくなるという問題が生じることもあった。とりわけ比較電極内部液8が減少すると比較電極内部液を追加充填しても気泡が空間6内に入り込むこともあった。

【 0 0 1 2 】

本発明は、上述の事柄を考慮に入れてなされたもので、その目的は、イオン測定用複合電極を構成する二重構造のガラス管の製造を容易として、その歩留りを向上すると共に、形成された二重構造のガラス管の外管と内管の間の空間にたとえ気泡が存在してもこの空間内を電氣的に連通させることができる二重ガラス管の製造方法およびイオン測定用複合電極を提供することである。

【 0 0 1 3 】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するため、本発明の二重ガラス管の製造方法は、内管と下部の径を基端部の径よりも細く成形してある外管とからなる二重ガラス管の製造時に、内管の先端部の外径を外管の内周面に近接する程度に広げ、内管の周囲に糸状体を螺旋状に巻き付けて内管と外管との間の間隔を一定に保った状態で内管を外管内に挿入して、前記内管の先端部を外管の内周面に溶着することを特徴としている。（請求項 1）。

【 0 0 1 4 】

したがって、前記内管の周囲に巻き付けられた糸状体が弾性変形しながら内管の外周面と外管の内周面に当接して、その間隔を広げようとする幾らかの力を全方向から均等にかけるので、糸状体によって内管と外管との間の間隔を一定に保った状態で内管と外管との間のがたつきを無くすことができる。つまり、内管の先端部分を外枠に溶接するとき内管と外管の先端部分における中心を精密に合わせることができる。また、作業者は内管と外管とのセンター出しを極めて容易かつ迅速に行って、溶接目的以外の場所でのへばりつきを効果的に防止して歩留りの良い二重構造のガラス管の形成を行なうことができる。

【 0 0 1 5 】

なお、前記糸状体としては、例えば綿糸などの糸が考えられるが、内管と外管とのセンター出しを行なうためには、幾らかの弾性変形が可能な糸であれば望ましく、一例として糸を挙げることができるが他の材料を用いてもよい。つまり、弾性を有する吸水性の高い材料で例えば、吸水性処理された連通気孔を有するゴムやスポンジのようなものを糸状に成形したもののほか網チューブや吸水体チュ

ープであってもよい。

【 0 0 1 6 】

本発明のイオン測定用複合電極は、先端部が閉じられイオン応答部および液絡部を形成すると共に下部の径を基端部の径よりも細く成形してある外管と、この外管内に挿入された状態で先端部が外管の内周面に溶着されることで外管との間に環状の空間を形成する内管と、この内管に螺旋状に巻き付けられた状態で環状の空間内に介在する吸水性の糸状体とからなることを特徴としている（請求項 2）

【 0 0 1 7 】

前記吸水性の糸状体は、内管と外管との間の環状の空間に位置することにより糸状体が内部液を吸収する。これによって、たとえ環状の空間に気泡などが混入することがあったとしても、糸状体を伝って電氣的な繋がりが確保され、これが言わば塩橋となって測定を行うことができる。また、糸状体を伝って内部液が流通しやすい言わば内部液の充填流路を確保でき、内部液が狭い隙間に行き渡りやすくなる。

【 0 0 1 8 】

加えて、内管と外管との間の環状の空間に位置する糸状体は外管と内管との間にあってスペーサとしても機能するので、極く微量の測定対象溶液のイオン濃度を測定できるように、極細に形成した二重ガラス管構造であっても、その堅牢性の向上に貢献できる。つまり、小型であっても堅牢性に優れたイオン測定用複合電極を形成できる。

【 0 0 1 9 】

【発明の実施の形態】

図 1 は、本発明にかかる極細タイプのイオン測定用複合電極（本例では pH 複合電極）1 の一例の構成を示す図であり、図 2，3 はこの pH 複合電極 1 の製造方法を説明する図である。図 1 ～ 3 において、図 4，5 と同じ符号を付した部分は同一または同等の部分であるから、その詳細な説明を省略する。

【 0 0 2 0 】

本発明の pH 複合電極 1 では、内管 3 の外周に吸水性と弾性を有する糸状体 1

3 を螺旋状に巻き付けてある。この吸水性と弾性を有する糸状体 1 3 としては、例えば、親水性に富む材料で適度な弾力性を有し、かつ外管 2 と内管 3 との間隔よりも僅かに太い綿糸（絹糸）を挙げることができる。

【 0 0 2 1 】

1 4 は綿糸 1 3 の一端 1 3 a を内管 3 の先端部 3 a 近傍に接着する接着剤であり、本例では比較電極内部液に対する干渉影響がないシリコン樹脂（例えば、KE-66：信越化学工業株式会社の商品名）を用いている。

【 0 0 2 2 】

綿糸 1 3 の巻き付けは、例えば内管 3 の先端部 3 a の近傍に接着剤 1 4 を用いて綿糸 1 3 の一端 1 3 a を取付けた後に、図 2 の矢印 A で示すように、幾らか内管 3 の基端部の方に適度な力で引っ張りながら内管 3 を矢印 B で示すように回転させることによって行える。また、内管 3 の径膨大部分を越えたあたりで綿糸 1 3 を切断し、この他端 1 3 b を内管 3 の側面に接着する。

【 0 0 2 3 】

なお、前記綿糸 1 3 の一端 1 3 a は液絡部 9 にできるだけ近づけて配置することが望ましく、他端 1 3 b は内管 3 を外管 2 内に挿入した状態で、綿糸 1 3 が内管 3 と外管 2 との間に挟まれる部分を越えた位置に配置することが望ましい。

【 0 0 2 4 】

綿糸 1 3 を巻き付けた内管 3 は、図 2 に示す組付キャップ 1 5、1 6 を用いて基端部において同芯円状になるように組み付けるとともに、図 3（A）に示すように、内管 3 を外管 2 内に挿入することにより、綿糸 1 3 は内管 3 の外周において外管 2 の内周面に当接して幾らか弾性変形する。このとき、内管 3 は綿糸 1 3 の弾性変形によって確実に外管 2 内の中心に合うように、センター出しをしながら導かれる。

【 0 0 2 5 】

次いで、内管 3 を外管 2 内に挿入した状態で、内管 3 の先端部 3 a の外径を外管 2 の内周面に近接する程度に広げてなるフランジ部 1 2 を形成した部分に合わせて外管 2 の外部からガスバーナー 1 7 などによって加熱することで、フランジ部 1 2 を外管 2 に溶接できる。

【 0 0 2 6 】

このとき、外管 2 と内管 3 の中心は綿糸 1 3 の弾性変形によって確実に揃えられるので、フランジ部 1 2 の溶接時に偏った熱の伝達が起きることがなく、フランジ部 1 2 はその外周部において確実に外管 2 の内周面に溶接される。また、フランジ部 1 2 の溶接によって内管 3 内の空間 5 と、内管 3 および外管 2 によって挟まれた環状の空間（隙間） 6 とを確実に分離することができる。

【 0 0 2 7 】

そして、このようにして形成された pH 複合電極 1 に対して、例えば内管 3 内の空間にガラス電極内部液 7 を充填し、環状の空間 6 に比較電極内部液 8 を充填する。

【 0 0 2 8 】

このとき、前記比較電極内部液 8 は綿糸 1 3 の内部に吸収されると共にその周囲に付着するので、その表面張力によって綿糸 1 3 の周囲に、図 3（B）に示すような、螺旋状の比較電極内部液 8 の充填流路 1 8（拡大図参照）が形成される。一方、各綿糸 1 3の間には螺旋状の気泡の排出路 1 9 が形成される。すなわち、本発明の pH 複合電極 1 は綿糸 1 3 を螺旋状に巻き付けることにより、比較電極内部液 8 を極細に形成された二重管内の環状の空間 6 内に導入しやすくなると共に、この空間 6 内に気泡が混入したとしてもこれを排出しやすくなる。

【 0 0 2 9 】

また、たとえ空間 6 内に気泡が混入したとしても、綿糸 1 3 およびその周囲に形成される内部液の充填流路 1 8 が塩橋として機能するので、気泡のために液絡部 9 と比較電極 1 1 との間の電気的な繋がりが絶たれることがない。すなわち、比較電極内部液 8 が少ない状態で pH 複合電極 1 を傾けることで空間 6 内に気泡が混入しても、これによって測定不能になることがなくなる。

【 0 0 3 0 】

上述した各例では、二重管構造の一例として先端部に pH 応答部 4 を形成した pH 複合電極 1 の例を示しているが、本発明は pH の測定を行なうことに限定されるものではない。すなわち、種々のイオン濃度測定に適したイオン応答部を形成したイオン測定用複合電極についても全く同様である。また、上述の例では、

外管 2 の先端部 2 a に空間 5 に接するイオン応答部 4 を形成し、このイオン応答部 4 の近傍で環状の空間 6 に連通する部分に液絡部 9 を形成した例を示している。

【 0 0 3 1 】

何れにしても、本発明によって pH 複合電極 1 の製造が容易となり、歩留りが向上すると共に、綿糸 1 3 による塩橋効果によって気泡の混入にも対応可能なより信頼性の高い pH 複合電極 1 を形成することができる。なお、この糸状体 1 3 は太さがほぼ均一な糸状の形状を有するものであり、ある程度の弾性を有するものであれば外管 2 に対する内管 3 の中心位置合わせ（センター出し）に適しており、繊維であることに限定する必要はなく、糸状に成形したスポンジのようなものなど、種々の変形が考えられる。

【 0 0 3 2 】

さらに、外管 2 に対する内管 3 の位置決めを行って堅牢性を向上するためには、糸状体 1 3 の弾性力が強いことが望ましいが、この糸状体 1 3 はその材質が内部液 8 に干渉影響のないものであれば、種々のものを用いることができる。また、フランジ部 1 2 を溶接するときのことを考慮に入れると幾らかの耐熱性を有することが望ましい。

【 0 0 3 3 】

同様に、前記糸状体 1 3 は吸水性や親水性に富む材料であれば、塩橋としての十分な機能を得ることができるので、これを繊維であることに限定する必要はない。

【 0 0 3 4 】

また、外管 2 に対する内管 3 のセンター出しを十分に行うためには糸状体 1 3 の螺旋を密に巻くことが望ましく、糸状体 1 3 による内部液 8 の引き込みや気泡の除去を行なうためには、螺旋を粗に巻くことが望ましい。従って、図 2 において説明した糸状態 1 3 の巻き付けにおいて、先端部 3 a は密に巻き基端部に行くにしたがって粗に巻くなどの変形も容易に考えられる。

【 0 0 3 5 】

さらに、最初は糸状体 1 3 を比較的密に巻いて、フランジ部 1 2 の溶接が完了

した時点で、糸状体 1 3 を引っ張ることでその螺旋を粗にすることも可能である。

【 0 0 3 6 】

【発明の効果】

本発明を実施することにより、二重構造のガラス管を溶接するときの精密なセンター出しを行うことができ、外管内部での内管のがたつきがなくなり、溶接目的以外の場所でのへばり付きを防止することで、歩留りが良くなるので生産性が向上する。加えて、内管と外管との間に吸水性のある糸状体があるので、内部液が隙間に行き渡りやすくなり、内極と液絡部との間に気泡が発生した場合にも、電氣的に繋がった状態となりイオン濃度の測定が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明のイオン測定用複合電極の構成を示す図である。

【図 2】

前記イオン測定用複合電極の二重ガラス管構造の分解斜視図である。

【図 3】

二重ガラス管の製造方法および動作を説明する図である。

【図 4】

従来のイオン測定用複合電極の構成を示す図である。

【図 5】

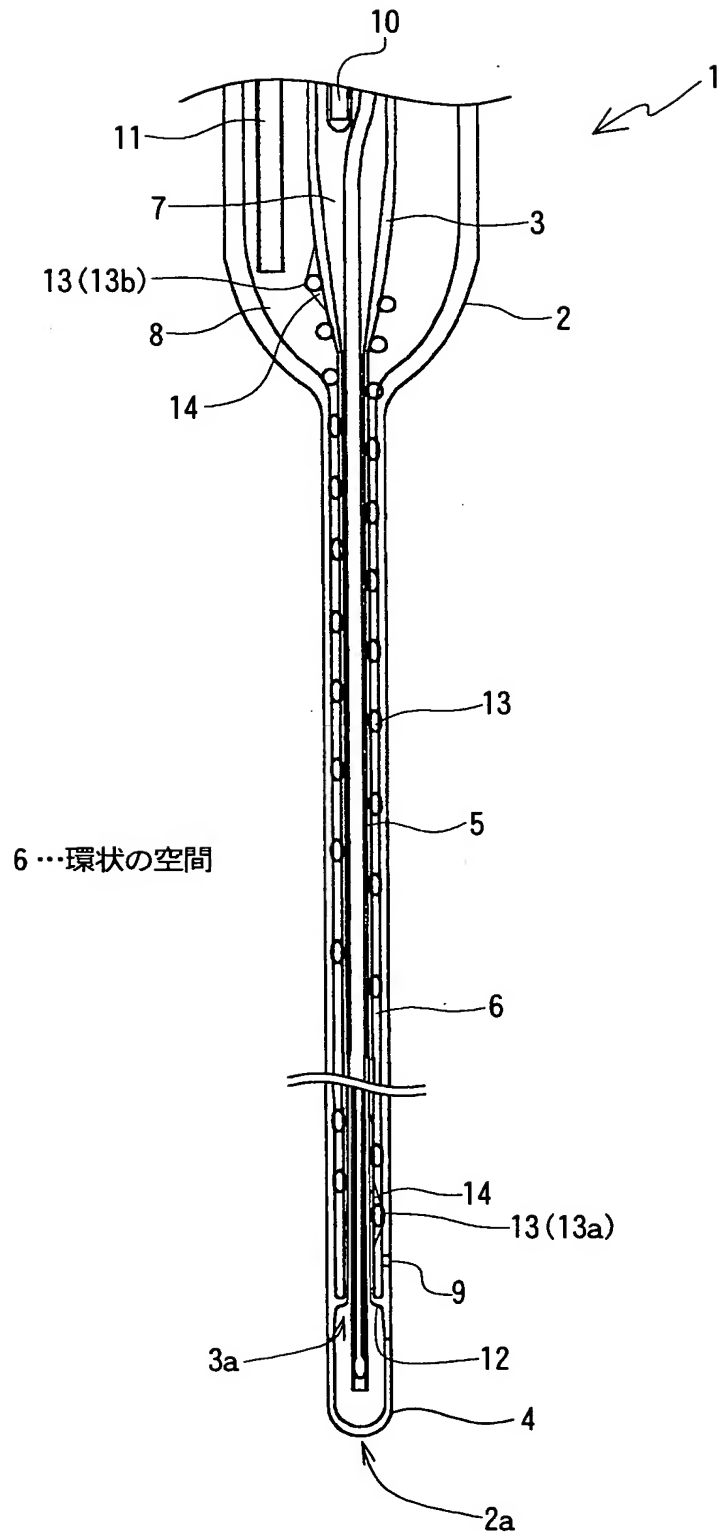
従来のイオン測定用複合電極の二重ガラス管構造の製造方法を説明する図である。

【符号の説明】

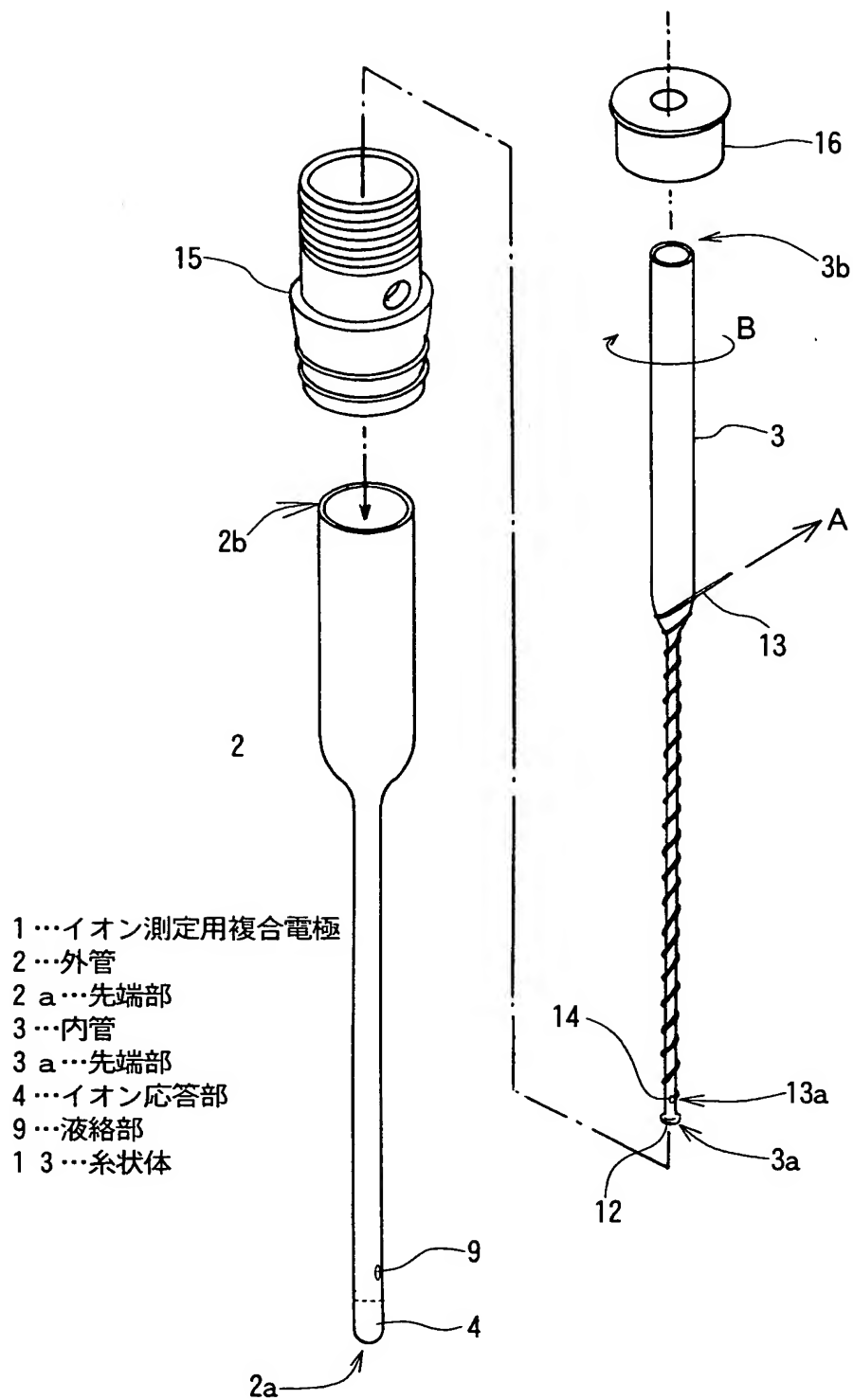
1 …イオン測定用複合電極、 2 …外管、 2 a …先端部、 3 …内管、 3 a …先端部、 4 …イオン応答部、 6 …環状の空間、 9 …液絡部、 1 3 …糸状体。

【書類名】 図面

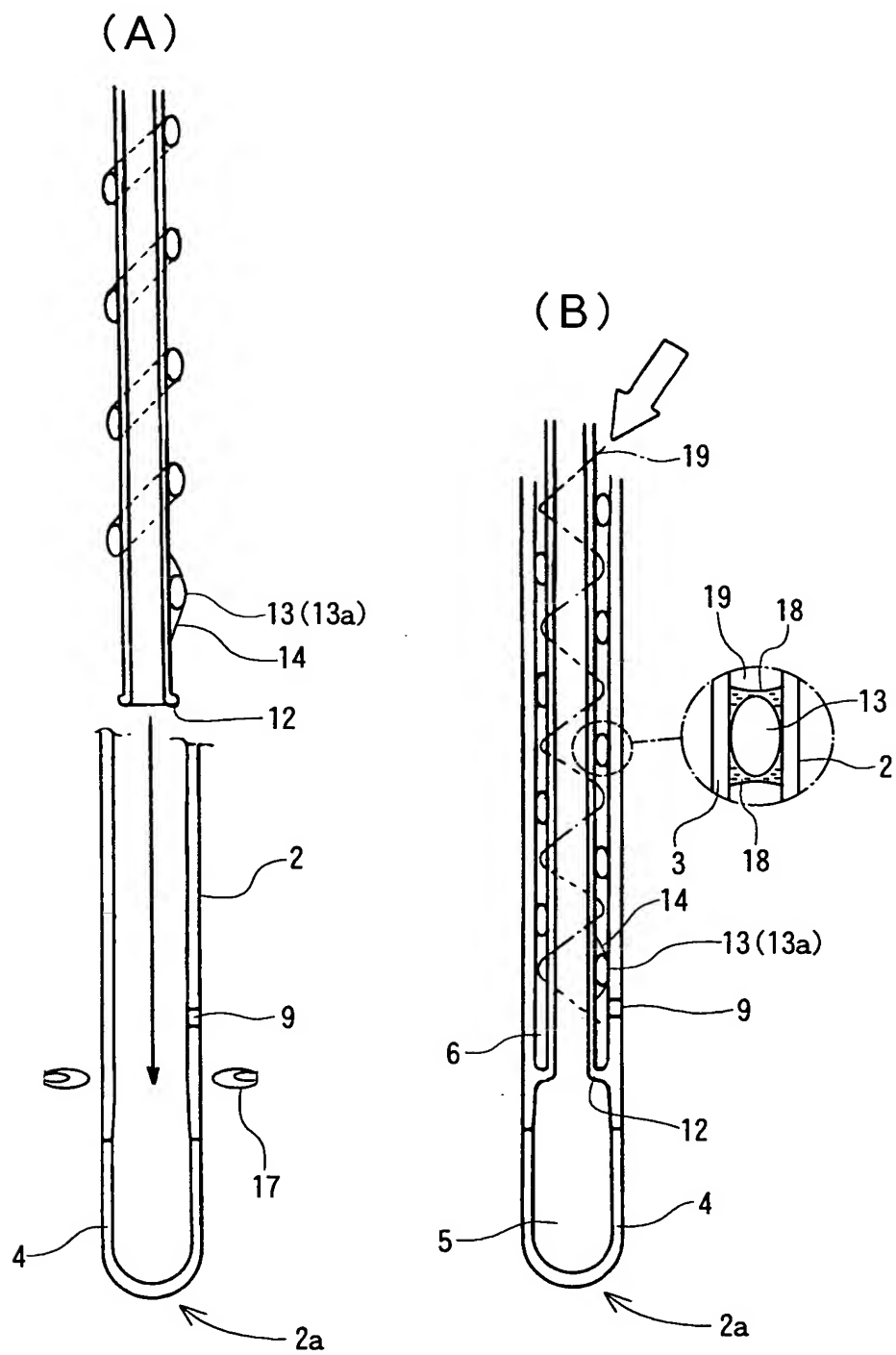
【図 1】



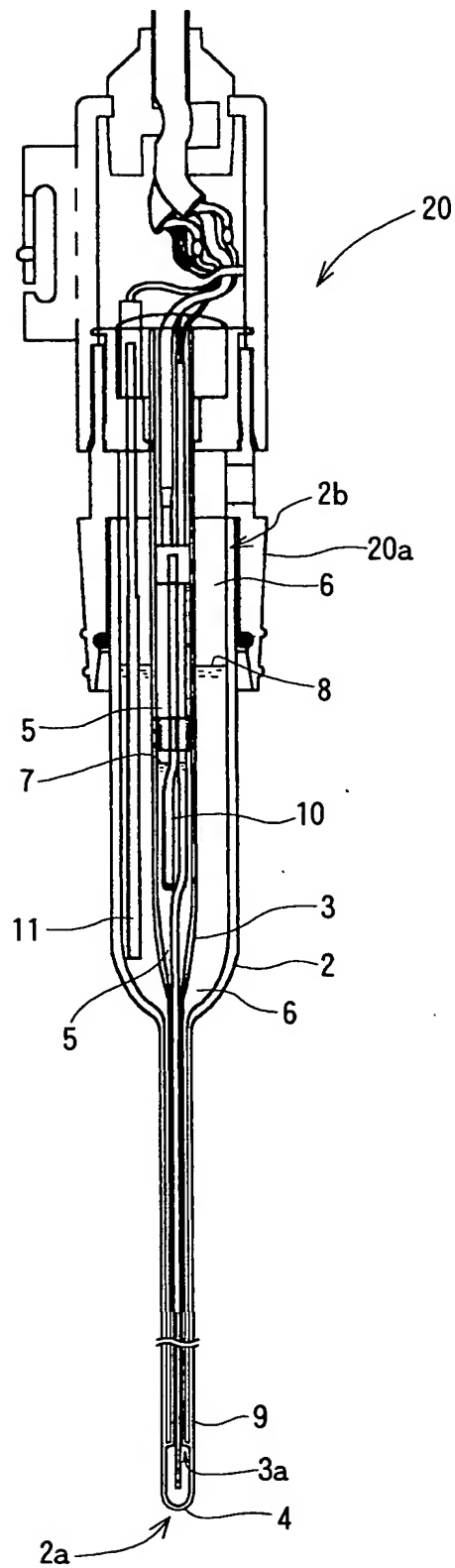
【図 2】



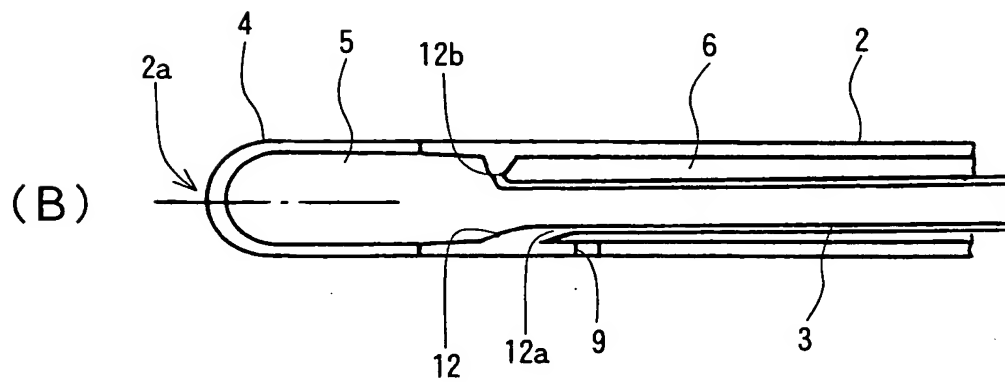
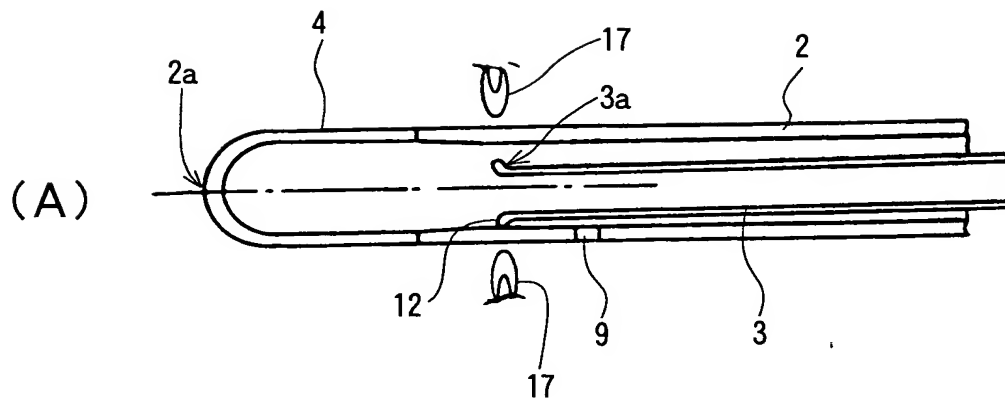
【図 3】



【 図 4 】



【図 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 イオン測定用複合電極を構成する二重構造のガラス管の製造を容易として、その歩留りを向上すると共に、形成された二重構造のガラス管の外管と内管の間の空間にたとえ気泡が存在してもこの空間内を電氣的に連通させることができる二重ガラス管の製造方法およびイオン測定用複合電極を提供する。

【解決手段】 内管 3 と下部の径を基端部 2 b の径よりも細く成形してある外管 2 とからなる二重ガラス管の製造時に、内管 3 の先端部 3 a の外径を外管 2 の内周面に近接する程度に広げ、内管 3 の周囲に糸状体 1 3 を螺旋状に巻き付けて内管 3 と外管 2 との間の間隔を一定に保った状態で内管 3 を外管 2 内に挿入して、前記内管 3 の先端部を外管 2 の内周面に溶着する。

【選択図】 図 2

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-316611	
受付番号	50201643822	
書類名	特許願	
担当官	第八担当上席	0097
作成日	平成14年10月31日	

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年10月30日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 1 5 5 0 2 3]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 9 月 3 日

[変更理由] 新規登録

住 所 京都府京都市南区吉祥院宮の東町 2 番地

氏 名 株式会社堀場製作所